



TITLE:

超伝導の普遍性と多様性(理論)(第  
47回物性若手夏の学校(2002年度  
) ,講義ノート)

AUTHOR(S):

斯波, 弘行

---

CITATION:

斯波, 弘行. 超伝導の普遍性と多様性(理論)(第47回物性若手夏の学校  
(2002年度), 講義ノート). 物性研究 2002, 79(3): 356-385

ISSUE DATE:

2002-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97396>

RIGHT:

## 超伝導の普遍性と多様性 (理論)

斯波弘行 (神戸大学理学部)

### 1 超伝導になる物質—最近の進展

超伝導は固体電子の示す最もめざましい現象である。「超伝導を引き起こすメカニズムは何か?」という疑問に答えねばならないが、この問題の答を知る一つの方法は、超伝導になる物質にはどんなものがあるかを見て、それらの物質の共通性を探ることであろう。そこで、以下では、現時点で知られている超伝導体についてまとめてみる。

超伝導現象は日常の世界とは全く異なる、ある意味で‘特異な’現象であるので、超伝導を示す物質は極めて少数に限られるという印象を持つが、超伝導体を調べてみると実はそうではないことが分かる。まず、周期律表の元素の中で単体で出来た物質を調べてみる。その中で金属になる物質では超伝導になるものが非常に多い。1 気圧のもとで超伝導にならなくても、圧力をかけて金属になると低温で超伝導になる物質がたくさんあり、それらを加えると超伝導になる元素の数はさらに多くなる。したがって、超伝導は希な現象ではなく、むしろ、固体電子の示す普遍的現象と考えた方がよいであろう。

表 1.1 : 1980 年代前半までに知られていた典型的な超伝導体

超伝導体	転移温度 $T_c$ (K)	特徴
Hg	4.15	最初に発見された超伝導体
Pb	7.22	
Nb	9.25	
Nb <sub>3</sub> Sn	18.05	単体超伝導としては $T_c$ が最高 A15 型超伝導体
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2	

現在到達可能な温度範囲で超伝導にならない金属としては、アルカリ金属、貴金属がある。また、鉄属と呼ばれる遷移金属は超伝導になりにくい。後に述べるように、最近、Fe も高圧下では超伝導になることが示され、超伝導にならないといわれていた元素の一角が崩れた。鉄属と呼ばれる遷移金属はたいてい磁性体であるので、磁性と超伝導は互いに他をいれない性質であるように考えられてきたが、これも後に述べるように、超伝導の研究が進むにつれ、常にそうとは言えないらしいことが分かってきた。

超伝導体の数は極めて多く、すべてを挙げることは不可能であるが、その内の 1980 年代前半までに知られていた典型的な超伝導体を表 1.1 に示す。単体金属としては Nb の 9.2K が超伝導転移温度として最高である。2 種の元素を組み合わせた 2 元化合物では Nb<sub>3</sub>Ge や Nb<sub>3</sub>Sn が転移温度は 20K 程度に達し、超伝導転移温度の上限は 30K あたりではないか、と長らく考えられてきたが、2001 年 1 月に秋光純らが 2 元化合物 MgB<sub>2</sub> では 39K で超伝導になることを見い出した。MgB<sub>2</sub> は表 1.3 に挙げる。

表 1.2：代表的な酸化物高温超伝導体

超伝導体	転移温度 $T_c$ (K)	特徴
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	37.5	Cu 酸化物超伝導体
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	91	"
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	133	"

超伝導の研究の歴史をひっくり返したのは1986年ベドノルツとミュラーによる銅酸化物高温超伝導体の発見である。この発見は超伝導に対する考えを再検討する必要が生じた。この物質の超伝導の特徴の第1は、表1.2が示すように、その転移温度が極めて高いことである。第2にそれが酸化物であることで、それまでの常識によれば、銅酸化物というのは磁性体にはなるが超伝導にはなりにくい物質のはずだった。一度常識が破られるとその後の発展は急速で、周辺物質についての探求の結果、現在では133Kに達する酸化物高温超伝導体を確認されている。これら一連の銅酸化物高温超伝導体には共通してCuとOからなる2次元的CuO<sub>2</sub>面が存在する。単純化して言えば、超伝導はCuO<sub>2</sub>面で起こり、それ以外の要素はこのCuO<sub>2</sub>面へキャリアを注入、制御する役割をしていることが分かってきた。なぜCuとOからなるこの構造が高温超伝導に具合がいいのか、転移温度を決めている因子は何か、という点については決定的な解答はまだえられてはいないが、超伝導が単一の物質の特異な現象ではなく、条件さえ整えば普遍的に起こる現象であることをこれまでの研究結果は示している。

1980年頃から、超伝導体の研究は無機物から有機物へも広がった。一般に、有機物質は半導体や絶縁体になるものが多いが、1970年代に有機物質で電気をよく伝える有機金属をつくる研究が進み、1980年代に入って、ついに超伝導体が合成されたのである。有機物質での転移温度は10Kを少し超えるところまで到達した。さらに、1991年に炭素とアルカリ金属の組合せ（C<sub>60</sub>というサッカーボールの形をした大きい分子フラーレンとアルカリ金属元素との化合物）から超伝導が発見され、転移温度は30Kを超えた。

2000年に研究者を驚かせる論文が出た。それは電界効果トランジスタ field-effect transistor (FET) によって、強い電場をかけてキャリアを注入する方法により、絶縁体を超伝導にできるというのである。最初に、アントラセンなどの分子性結晶にキャリアを注入すると、4Kで超伝導になることが報告され<sup>1</sup>、その後C<sub>60</sub>での高温超伝導が報告された<sup>2</sup>。この実験は、国内、国外の多くの研究者が追試をしているが、未だに誰も再現出来ていない。現在では、データそのものの信憑性が問われている状態である<sup>3</sup>。今後、次第に事情が明らかになると思われる。

表 1.3：1990 年以降に発見された超伝導体

超伝導体	転移温度 $T_c$ (K)	特徴
$\text{MgB}_2$	39	2 元化合物として最高の $T_c$
$\text{K}_3\text{C}_{60}$	19.3	C <sub>60</sub> の最初の超伝導体
$\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$	33	C <sub>60</sub> の化合物としては $T_c$ が最高
Fe	1.7	$15 \times 10^9$ Pa 以上で強磁性が消えて超伝導になる

<sup>1</sup> J. H. Schön et al.: Nature 406, 702 (2000)

<sup>2</sup> J. H. Schön et al.: Science 293, 2432 (2001)

<sup>3</sup> 例えば、Nature 2002 年 5 月 23 日号を見よ。

“超伝導は強磁性とは相入れない”と長らく考えられてきた。これは単体金属で強磁性になる Fe, Co, Ni などでは超伝導が観測されていないことなどによる。ところが、最近、この“常識”を打ち破って、強磁性と共存する超伝導が発見されている。表 1.4 に示すように、 $\text{UGe}_2$ <sup>4</sup>,  $\text{URhGe}$ <sup>5</sup> で強磁性と共存する超伝導が発見された。また、 $\text{ZrZn}_2$  についても強磁性と共存する超伝導 ( $T_c = 0.29\text{K}$ ) が報告されているが<sup>6</sup>、超伝導に伴う比熱の異常が明確でなく、さらに検討が必要である。

表 1.3 にあげてある Fe の場合には、強磁性と共存しているのではなく、圧力をかけて結晶構造が bcc から hcp に変わり、強磁性が消えてから超伝導になる。これは 2001 年に天谷らが発見した<sup>7</sup>。この超伝導は不純物に敏感らしい<sup>8</sup>。これらの超伝導の性質がどのようなものか興味がある。

このようにたくさんの超伝導体が見いだされると、超伝導は金属であれば条件さえ整えば普遍的に起こる、と考えるのが自然であろう。一方、これらの超伝導体の性質がすべて同じではないようである。したがって、超伝導は普遍的現象であり、同時に、多様性を見せはじめている。

表 1.4：強磁性と共存する超伝導

超伝導体	転移温度 $T_c(\text{K})$	特徴
$\text{UGe}_2$		強磁性体で圧力下で強磁性と共存する超伝導
$\text{URhGe}$	0.25	常圧で強磁性（キュリー温度 9.5K）と共存する超伝導

## 2 超伝導のBCS理論

超伝導の最も基本的理論は J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer による BCS 理論である。現在までのところ、酸化物高温超伝導体を含めて、BCS 理論の枠の外にある超伝導は発見されていない。どのような機構で引力が生ずるかという問題は後に回し、電子対に相互作用があると仮定して議論を進める。BCS 理論の復習であるが、所々で標準的な教科書に書かれていないこともつけ加える。

### 2.1 Cooper 対

Cooper に従って、フェルミ球の外側に 2 つ電子を付け加えた問題を考える。この時、フェルミ球内の電子は 2 電子によって影響されず、金属の基底状態のままに留まると仮定する。この仮定の下では 2 体問題に帰着するので完全に解くことが出来る。

2 電子の波動関数を  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  としよう。2 電子の重心の運動量を 0 とすると、 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  の関数になるので、

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (1)$$

<sup>4</sup>S. Saxena et al.: Nature **406**, 587 (2000)

<sup>5</sup>D. Aoki et al.: Nature **413**, 613 (2001)

<sup>6</sup>C. Pfleiderer et al.: Nature **412**, 58 (2001)

<sup>7</sup>K. Shimizu et al.: Nature **412**, 316 (2001)

<sup>8</sup>超伝導転移温度が少量の不純物によって敏感に減少するのは、後に述べる異方的超伝導の可能性を示唆する。

とフーリエ分解できる。 $g(\mathbf{k})$  は2つの電子を $\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ に見いだす確率振幅、 $|\mathbf{k}| < k_F$ ではパウリ原理より $g(\mathbf{k}) = 0$ でなければならない。ところで、前にも述べたように、フェルミ粒子系の波動関数は粒子の入れ替えに対して反対称である。いま、2電子の全スピンのゼロ（スピン1重項）であるときには、波動関数のスピン部分は反対称であるから、空間部分を表す $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ の入れ替えに対して対称である。したがって、(1)の $g(\mathbf{k})$ は $\mathbf{k}$ の偶関数、すなわち、 $g(\mathbf{k}) = g(-\mathbf{k})$ を満たす。他方、全スピンの1（スピン3重項）であるときは、逆に、 $g(\mathbf{k})$ は $\mathbf{k}$ の奇関数、すなわち、 $g(\mathbf{k}) = -g(-\mathbf{k})$ を満たさねばならない。

この2電子系のシュレーディンガー方程式は

$$2\varepsilon(\mathbf{k})g(\mathbf{k}) + \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') = (E + 2\varepsilon_F)g(\mathbf{k}), \quad (2)$$

である。ここで $E$ はフェルミ・エネルギーから測ったエネルギーである。 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は電子間相互作用のフーリエ変換で、電子対を $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$ から $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ へ移す行列要素である。

$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は、フェルミ・エネルギー近くの電子間相互作用で、 $\varepsilon_F < \varepsilon(\mathbf{k}), \varepsilon(\mathbf{k}') < \varepsilon_F + \hbar\omega_c$  ( $\omega_c$ はカット・オフ振動数)の範囲で働き、 $\hbar\omega_c \ll \varepsilon_F$ であるとする。

一般のフェルミ面の場合を考える。そのため(2)の左辺第2項の $\mathbf{k}$ についての和を

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d\varepsilon \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S_{\mathbf{k}'})} \quad (3)$$

のように、エネルギーと等エネルギー面についての積分に置き換える。このとき

$$\frac{1}{N(\varepsilon_F)} \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S_{\mathbf{k}'})} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \psi_{\mu}(S_{\mathbf{k}'}) = V_{\mu} \psi_{\mu}(S_{\mathbf{k}}) \quad (4)$$

という相互作用の固有関数 $\psi_{\mu}(S_{\mathbf{k}})$ を用いるとよい。 $V_{\mu}$ は対応する固有値、 $dS_{\mathbf{k}}$ はフェルミ面上の積分、 $v_F(S)$ はフェルミ面上の各点でのフェルミ速度である。

$$g(\mathbf{k}) = g(\varepsilon, S) = \sum_{\mu} a_{\mu}(\varepsilon) \psi_{\mu}(S) \quad (5)$$

と展開して代入すると、

$$\int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \varepsilon_c} d\varepsilon a_{\mu}(\varepsilon) \times \left[ 1 + V_{\mu} N(\varepsilon_F) \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \varepsilon_c} d\varepsilon \frac{1}{2\varepsilon - 2\varepsilon_F - E} \right] = 0 \quad (6)$$

をうる。 $a_{\mu} \neq 0$ であるためには $[\cdots] = 0$ でなければならない。解は $V_{\mu} < 0$ のときのみ存在し、

$$E = -2\hbar\omega_c e^{2/V_{\mu} N(\varepsilon_F)} \quad (7)$$

である。

簡単な例を考えて見よう。図1(a)のように、フェルミ面上の4点1~4だけが重要で、 $j \rightarrow j \pm 1$ の間の行列要素を $V$ 、 $j \rightarrow j + 2$ の行列要素を $V'$ 、 $j \rightarrow j$ の行列要素を $V_0$ とする。このときは相互作用は $4 \times 4$ の行列で

$$\begin{pmatrix} V_0 & V & V' & V \\ V & V_0 & V & V' \\ V' & V & V_0 & V \\ V & V' & V & V_0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

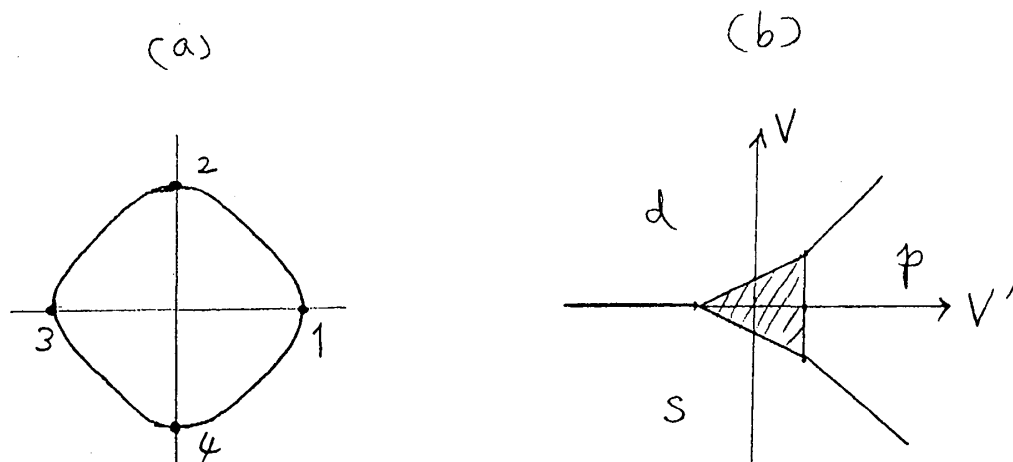


Figure 1: (a) フェルミ面上の4点1～4だけが重要であるケースと(b) そのときの相図。ここでは  $V_0 > 0$  を仮定している。

で表される。これを対角化するのは容易で、固有値は

$$\varepsilon_0 = 2V + V' + V_0 \quad (\text{s 波}) \quad (9)$$

$$\varepsilon_1 = -V' + V_0 \quad (\text{p 波、2 重縮退}) \quad (10)$$

$$\varepsilon_2 = -2V + V' + V_0 \quad (\text{d 波}) \quad (11)$$

である。最低の固有値を与える条件を図 1(b) に示す。p 波は固有関数が  $180^\circ$  の回転により符号を変えるもの、d 波は  $90^\circ$  の回転で符号を変えるもの、s 波はこれらで不変なものである。 $V$  と  $V'$  が引力の場合には s 波が  $V$  が、斥力であるときには d 波が、 $V'$  が斥力で重要な場合は p 波が有利であることが分かる。 $V, V'$  が共に正でも、 $V$  が十分大きいときには d 波の固有値が負になりうる。

## 2.2 BCS ハミルトニアン

前節の議論から電子間に引力が働いているとき、電子対を形成する可能性があることが分かった。しかし、本当の問題は2電子問題ではなく、多電子問題である。

仮定として、全運動量が0の電子対についての相互作用だけに限ることができるとう。すると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{-\mathbf{k}\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (12)$$

となる。ここで、 $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  は相互作用の強さで、一般に運動量に依存する。

‘電子対’をつくるときのスピンとしては、一般に、1重項対(軌道部分は粒子の入れ替えについて対称的)、3重項対(軌道は反対称的)の2つの可能性があり、いずれが実現するかは  $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  に依存する。(これはCooper対の議論で既に述べた。) 当分の間、1重項対に話を限り、3重項対については後に述べる。

1 重項対の範囲で、 $\mathcal{H}$ は

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \varepsilon_F) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{kk'} V(k', k) c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \quad (13)$$

となる。このように1重項に制限したとき、 $V$ のうちの対称性を持つ成分のみが効く。

$$V(k, k') = V(-k, k') = V(k, -k') = V(k', k)^* \quad (14)$$

### 2.3 擬スピン表示とハードコアボソン表示

ハミルトニアン(13)の基底状態を考えるには、これを少し書き換えてみると理解の助けになる。

ハミルトニアン(13)の相互作用項は電子対の状態 $|0\rangle$ と $c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger |0\rangle$ の間でだけ行列要素を持つから、この制限された空間で考えると、すべての演算子をパウリ演算子(擬スピン)を使って表現することが出来る。 $|0\rangle$ を擬スピンの上向きに、 $c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger |0\rangle$ を下向きに対応させる。この表示では、

$$\begin{aligned} (-c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow} + 1) &= \sigma_k^z, \\ c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} &= \frac{1}{2}(\sigma_k^x + i\sigma_k^y), \quad c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger = \frac{1}{2}(\sigma_k^x - i\sigma_k^y) \end{aligned} \quad (15)$$

という対応関係がある。この表示でのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = - \sum_k (\varepsilon_k - \varepsilon_F) \sigma_k^z + \sum_{kk'} V(k', k) \frac{1}{4} (\sigma_k^x \sigma_{k'}^x + \sigma_k^y \sigma_{k'}^y) \quad (16)$$

である。ここで、第1項は電子の運動エネルギー $\mathcal{H}_0 = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \varepsilon_F) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$ の書き換えで、定数項は落としている。(16)を擬スピン表示と言う<sup>9</sup>。イメージがつかみやすいスピン系に置き換えているので、便利ながある<sup>10</sup>。運動エネルギー項は磁場の中の‘擬スピンのゼーマン・エネルギー’に対応し、相互作用項は‘擬スピンの $xy$ 成分間の相互作用’に対応している。

スピン1/2の演算子はハードコアボソンでも表せるので、

$$c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} = b_k, \quad c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger = b_k^\dagger \quad (17)$$

によって $b_k, b_k^\dagger$ という‘ボソン’演算子を定義する。これはBCSの論文で使ったものである。交換関係は

$$[b_k, b_{k'}^\dagger]_- = (1 - 2b_k^\dagger b_k) \delta_{k, k'}, \quad [b_k, b_{k'}]_- = 0 \quad (18)$$

を満たし、 $k \neq k'$ のときに可換である。しかし、同じ $k$ の $b_k, b_k^\dagger$ は通常のボソンの交換関係とは違う。定義(17)より $b_k^\dagger b_k = 0$  or  $1$ であるので、1つの $k$ には高々1つの‘ボソン’しか

<sup>9</sup>P. W. Anderson: Phys. Rev. 112, 1900 (1958)

<sup>10</sup>ただし、励起状態を考えるときには $c_{-k\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{k\uparrow}^\dagger |0\rangle$ も含めねばならない。

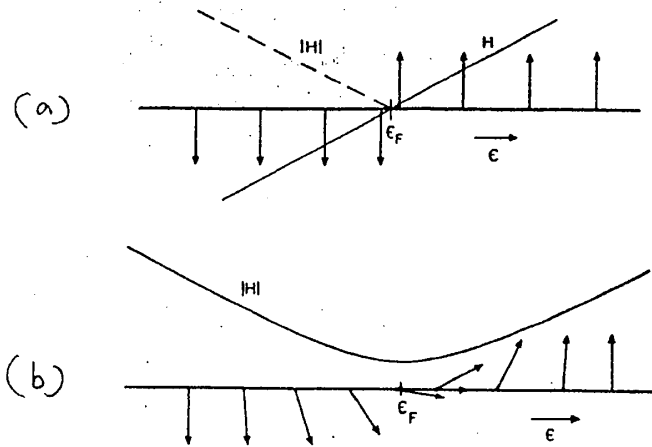


Figure 2: 擬スピンの表示で見た BCS モデル。(a) ノーマル状態、(b) 超伝導状態。

入れないからである。このような‘ボソン’を‘ハードコアボソン’と呼ぶ。これを用いると BCS ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} 2(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) b_{\mathbf{k}'}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \quad (19)$$

と書ける<sup>11</sup>。

## 2.4 平均場近似

擬スピン表示 (図 2) では、 $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  は擬スピン間の相互作用を表すが、各擬スピンが相互作用している相手の擬スピンの数は非常に多い。したがって、平均場近似が殆ど正確に成り立つ。(これに対して、通常の磁性体では、相互作用している相手の数は最近接原子数程度で少ないので、平均場近似からのずれが常に見られる。) 例外は超伝導微粒子のケースである。平均場近似は BCS の理論そのものなので、教科書に書かれているから、ここで繰り返す必要はないが、議論の筋道だけ簡単に述べる。

擬スピン表示の (16) では  $\sigma_{\mathbf{k}}^{\alpha}$  と相互作用している相手の擬スピンは  $\sigma_{\mathbf{k}'}^{\beta} \rightarrow \langle \sigma_{\mathbf{k}'}^{\beta} \rangle$  と平均で置き換えることができる。これは、ハードコアボソン表示では、 $b_j \rightarrow \langle b_j \rangle$  と置き換えることに相当する。(13) に適用すると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \\ & - \sum_{\mathbf{k}} \left( \Delta_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} + \text{h.c.} \right) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle \end{aligned} \quad (20)$$

となる。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F$ 、また、

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} \rangle, \quad (21)$$

<sup>11</sup> このハードコアボソン表示の面白い応用は「Richardson の厳密解」と呼ばれる (19) の特別な場合に対する厳密解である。R. W. Richardson は原子核の理論物理学者で、原子核における対相関力 pairing force の研究の中で (19) のモデルを調べ、1960 年代に厳密解を得ていたが、物性物理の分野では知られていなかったが、近年、再発見された。例えば、J. von Delft and D. C. Ralph: cond-mat/0101019 を見よ。



である。 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は、擬スピン表示では、擬スピンに働く「分子場」に対応する複素数の量である。また、 $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle$  は電子対の波動関数の振幅を表し、対の振幅と呼ばれる。

(20) の対角化は Bogoliubov 変換

$$\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \quad \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (22)$$

を適用する。ただし、 $u_{\mathbf{k}}^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  を満たさねばならない。 $u_{\mathbf{k}}$  は実数にとる。平均場ハミルトニアンを対角化する条件は

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad |v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (23)$$

となる。

この結果、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ を決めるギャップ方程式は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E_{\mathbf{k}'}\right) \quad (24)$$

となる。ここで  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$  は準粒子のエネルギーである。

ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = E_g + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}) \quad (25)$$

$$E_g = \sum_{\mathbf{k}} \left( 2\xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + 2\Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* + \Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle \right) \quad (26)$$

となる。定数  $E_g$  は  $T=0$  で基底エネルギーとなる量である。

## 2.5 基底状態、励起状態の波動関数

基底状態  $\Psi_g$  は準粒子の真空であるから、

$$\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \Psi_g = 0, \quad \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \Psi_g = 0 \quad (27)$$

を満たさねばならない。この条件を書き直して、

$$\begin{aligned} (u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) \Psi_g &= 0 \\ (u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}) \Psi_g &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

より、

$$\Psi_g = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \quad (29)$$

をうる。 $|0\rangle$  は真空である。 $\Psi_g$  が基底状態の波動関数である。この波動関数では粒子数が揺らいでいるが、その揺らぎの大きさは粒子数の大きい極限では無視できる。励起状態の波動関数は、 $\Psi_g$  に  $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}, \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}$  を作用して得られる。

## 2.6 スピン1重項超伝導とスピン3重項超伝導

これまでスピン1重項対の可能性だけを考えてきたが、これをスピン3重項対を含むように拡張しよう。前節と同様にスピンに依存しない相互作用を仮定し、 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ の電子対だけを考えると

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \beta} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) c_{\mathbf{k}'\alpha}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\beta}^\dagger c_{-\mathbf{k}\beta} c_{\mathbf{k}\alpha} \quad (30)$$

で、 $\mathcal{H}'$ のエルミート性から

$$V^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = V(-\mathbf{k}', -\mathbf{k}) \quad (31)$$

である。

対の振幅を $\Psi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv \langle c_{\mathbf{k}\alpha} c_{-\mathbf{k}\beta} \rangle$ で定義しよう。超伝導の秩序パラメーターは

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Psi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}') \quad (32)$$

である。

この定義から、スピン1重項の対振幅は

$$\Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = -\Psi_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) \quad \Psi_{\uparrow\downarrow}(-\mathbf{k}) = \Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \quad (33)$$

を満たす。他方、スピン3重項の対振幅のうち $\Psi_{\uparrow\beta}(\mathbf{k})$ は

$$\Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = \Psi_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) \quad \Psi_{\uparrow\downarrow}(-\mathbf{k}) = -\Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \quad (34)$$

を満たす。 $\Psi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k})$ と $\Psi_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k})$ についても

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}(-\mathbf{k}) = -\Psi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) \quad (35)$$

$$\Psi_{\downarrow\downarrow}(-\mathbf{k}) = -\Psi_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \quad (36)$$

が成り立つ。スピン3重項の場合の $\Psi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ のこの性質から、相互作用のうち

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V(\mathbf{k}, -\mathbf{k}') = -V(-\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (37)$$

を満たす成分だけが効くことが分かる。

秩序パラメーターについて述べた上の性質から、スピン1重項のときには

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \Delta(\mathbf{k}) i(\sigma_y)_{\alpha\beta} \quad (38)$$

と表せる。 $\sigma_y$ はパウリの演算子である。スピン3重項のときは $\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ の代わりに3次元のベクトル $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ を用いて

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = i\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot (\boldsymbol{\sigma} \sigma_y)_{\alpha\beta} \quad (39)$$

$$= -d_x(\mathbf{k})(\sigma_z)_{\alpha\beta} + id_y(\mathbf{k})\delta_{\alpha\beta} + d_z(\mathbf{k})(\sigma_x)_{\alpha\beta} \quad (40)$$

と表すこともある。

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix}_{\alpha\beta} \quad (41)$$

超伝導の秩序パラメーター $\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ と $d$ ベクトルは一般に複素数で、 $\mathbf{k}$ に依存するので、様々な可能性がある。

スピン1重項超伝導の転移温度 $T_c$ を決める式は、(24)より、

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta_{\mathbf{k}'} \frac{\tanh \frac{\xi_{\mathbf{k}'}}{2k_B T_c}}{2\xi_{\mathbf{k}'}} \quad (42)$$

で与えられる。この式で $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ は固体の対称性を反映するが、この相互作用はフェルミ面近くの $-\hbar\omega_c < \xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'} < \hbar\omega_c$ でのみ働いていて、 $\hbar\omega_c \ll \epsilon_F$ を仮定する。(42)は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \int d\varepsilon \frac{\tanh(\frac{\beta\varepsilon}{2})}{2\varepsilon} \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S_{\mathbf{k}'})} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta_{\mathbf{k}'} \quad (43)$$

と書き直せるので、(4)を利用する。 $\Delta_{\mathbf{k}}$ はフェルミ面の上の位置の関数であるので、(4)の固有関数 $\psi_{\mu}(S)$ で

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mu} a_{\mu} \psi_{\mu}(S) \quad (44)$$

と展開すると、 $a_{\mu} \neq 0$ であるためには

$$1 = -V_{\mu} N(\epsilon_F) \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \frac{\tanh(\frac{\beta\varepsilon}{2})}{2\varepsilon} \quad (45)$$

でなければならない。この式が成り立つためには $V_{\mu} < 0$ でなければならない。 $\varepsilon$ に関する積分は $\log(1.13\hbar\omega_c/k_B T_c)$ であることに注意すると、(45)から

$$k_B T_c = 1.13 \hbar\omega_c e^{1/V_{\mu} N(\epsilon_F)} \quad (46)$$

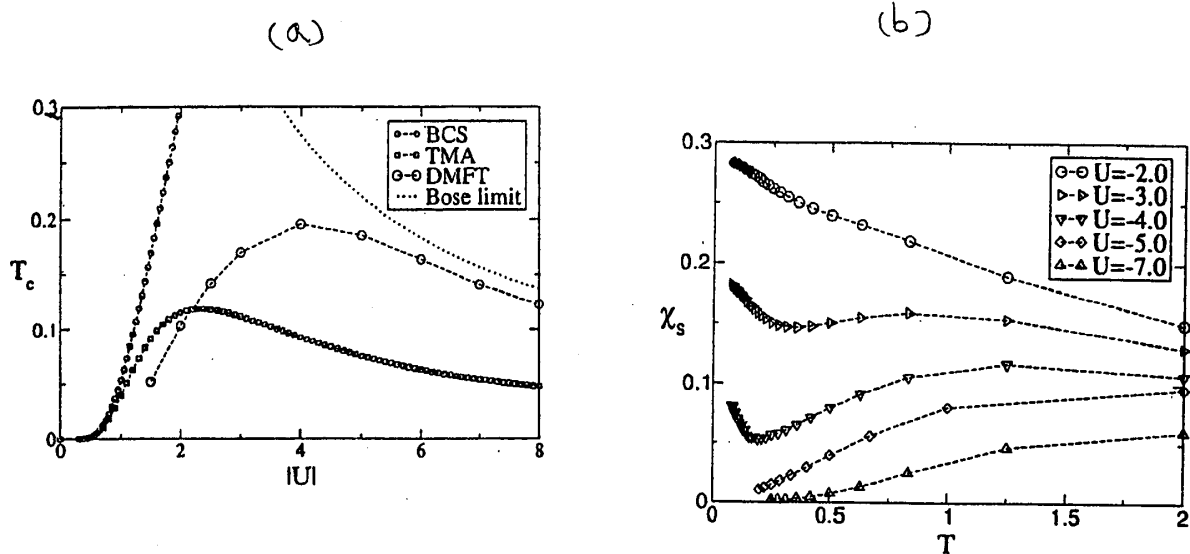
が得られる。これが超伝導転移温度の式である。ここで $k_B T_c \ll \hbar\omega_c$ を仮定した。様々な $\mu$ の中で $-V_{\mu}$ が最大になるものが転移温度が最高である。既にCooper対の説明のときに述べたように、相互作用が斥力でも、適当な条件が満たされると、異方的な超伝導が可能である。

異方的超伝導はUPt<sub>3</sub>などの重い電子系で実現している証拠がある。また、酸化物高温超伝導体でもd波超伝導が実験的に示されている。一般に、異方的超伝導は電子同志の間に近距離で強い斥力が働いている系で起こるものと考えられる。

## 2.7 電子対のボース・アインシュタイン凝縮とBCS理論をつなぐ

BCS理論での電子対(クーペー対)はフェルミ・エネルギー近くの $\Delta$ 程度の幅の中にある状態から作られているので、その半径(即ち、コヒーレンスの長さ $\xi$ )は不確定性関係から

$$\xi \sim \hbar v_F / \Delta \quad (47)$$

Figure 3: (a)  $T_c$  の  $|U|$  依存性、(b) スピン帯磁率。

で与えられる。典型的な超伝導体では  $\Delta$  は数 K で、 $\xi$  は  $10^4 \text{ \AA}$  程度になる。電子間の平均距離  $d$  はフェルミ・エネルギー  $\varepsilon_F$  と

$$d \sim \hbar v_F / \varepsilon_F \quad (48)$$

で関係しているので、BCS 理論で前提にしている  $\varepsilon_F \gg \Delta$  のとき  $\xi \gg d$  である。

仮に引力が非常に強く、電子密度がかなり低いとすると、 $\xi$  と  $d$  の大小関係は逆転する。引力が強ければ、まず、2つの電子が対を作るだろう。こうして出来た対が液体状態を作るならば（実は、対が集まって‘固体’を作ってしまう可能性もある。その場合は‘相分離’である）、対は2つのフェルミ粒子から成るのでボース粒子として振舞い、ボース・アインシュタイン凝縮が起こるのであろう。

2つの関係がどうなっているか、という問題は興味があるが、Nozieres と Schmitt-Rink によって簡単なモデル（引力ハバード・モデル）を用いて初めて議論された<sup>12</sup>。ここでは最近動的平均場近似理論によって調べられた結果の例を図3に示す<sup>13</sup>。ここでは引力の大きさを増大させたときの超伝導転移温度  $T_c$  が示されている。中間の値でピークを持つというのは期待された結果である。やや意外なのはスピン帯磁率の温度依存性で、引力  $U$  が大きくなるとスピン・ギャップの形成によって帯磁率は温度の低下と共に減少する。しかし、 $T_c$  がピークとなる程度の引力の大きさでは帯磁率はいったん減少し、それから上昇する。

### 3 超伝導の性質と超伝導のタイプ

超伝導に様々なタイプがあるなら、それを見分けるにはどんな方法があるか、という疑問が生ずる。実際に使われ、威力を発揮しているものとして

#### 1. 核スピン緩和率の $T_c$ 以下での温度依存性

<sup>12</sup>P. Nozieres and S. Schmitt-Rink: J. Low Temp. Phys. 59, 195 (1985)

<sup>13</sup>M. Keller, W. Metzner and U. Schollwöck: Phys. Rev. Lett. 86, 4612 (2001)

2. 磁場侵入長の低温の温度依存性
3. 角度分解光電子分光による高精度の測定
4. 熱伝導率の低温での振る舞い

などがあり、それぞれ利点がある。以下では、これ以外の性質について述べよう。

### 3.1 Andreev 反射、Tomasch 効果

超伝導状態では秩序パラメーター $\Delta$ の存在により、準粒子のエネルギーにギャップが生ずるのを既に見た。ここでは秩序パラメーターが場所に依る場合を考えよう。秩序パラメーターは電子に対する‘ポテンシャル’の役割をしているので‘対ポテンシャル pair potential’と呼ぶこともある。場所に依存する場合 $\Delta(\mathbf{r})$ と表す。

場所に依存する対ポテンシャルに関連して、‘Andreev 反射’という現象があるのでそれについて述べよう<sup>14</sup>。

ノーマル金属と超伝導体がフラットな境界で接しているケースを考える。このような場合には、例えば、ノーマル金属への超伝導の染みだし (proximity effect) などいろいろな現象が起こる。Andreev 反射も界面の存在によって起こる現象の一つである。問題を簡単化するため、 $\Delta(x)$ を

$$\Delta(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ \Delta_0 & (x > 0) \end{cases}$$

とする<sup>15</sup>。

このときの電子の界面による散乱を扱うため、de Gennes の教科書<sup>16</sup>の self-consistent field method に部分を少し簡単化して用いよう。電子の有効ハミルトニアンは、第二量子化表示で

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \int d\mathbf{r} \left[ \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) H_e \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) + \Delta(x) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) + \Delta(x)^* \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right] \quad (49)$$

で与えられる。ここで $\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ は場の演算子、 $H_e = (-i\hbar\nabla)^2/2m - \varepsilon_F$ である。 $\Delta(x)$ は $x$ 方向に空間変化があることを仮定している。

このハミルトニアンは、前の BCS 理論の取扱いを一般化して、次の Bogoliubov 変換によって対角化できる。

$$\psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) = \sum_n [\gamma_{n\uparrow} u_n(\mathbf{r}) - \gamma_{n\downarrow}^{\dagger} v_n^*(\mathbf{r})] \quad (50)$$

$$\psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \sum_n [\gamma_{n\downarrow} u_n(\mathbf{r}) + \gamma_{n\uparrow}^{\dagger} v_n^*(\mathbf{r})] \quad (51)$$

ここで $\gamma_{n\alpha}$ は対角化したあとの準粒子の消滅演算子で

$$[\mathcal{H}_{\text{eff}}, \gamma_{n\alpha}] = -\varepsilon_n \gamma_{n\alpha} \quad (52)$$

<sup>14</sup> A.F. Andreev: Sov. Phys. JETP 19, 1228 (1964); A. M. Zagoskin: *Quantum Theory of Many-Body Systems* (Springer, 1998)

<sup>15</sup> 本当はシャープに $\Delta(x)$ を変化させることは出来ない。 $\Delta$ は電子対の波動関数に対応する量であるので、電子対の半径 $\xi$ 程度よりシャープな変化は出来ない。従って、 $x=0$ でシャープに変化するというのは、実際には、 $\xi$ 程度で変化させるという意味である。

<sup>16</sup> P. G. de Gennes: *Superconductivity of Metals and Alloys* (Perseus Books, 1966)

$$[\mathcal{H}_{\text{eff}}, \gamma_{n\alpha}^\dagger] = \varepsilon_n \gamma_{n\alpha}^\dagger \quad (53)$$

を満たす。 $u(r), v(r)$ を決めるべき式は、 $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ からえられる関係

$$[\psi_\uparrow(r), \mathcal{H}_{\text{eff}}] = H_e \psi_\uparrow(r) + \Delta(x) \psi_\downarrow^\dagger(r) \quad (54)$$

$$[\psi_\downarrow(r), \mathcal{H}_{\text{eff}}] = H_e \psi_\downarrow(r) - \Delta(x) \psi_\uparrow^\dagger(r) \quad (55)$$

に(52)と(53)を代入して

$$\varepsilon_n u_n(r) = H_e u_n(r) + \Delta(x) v_n(r) \quad (56)$$

$$\varepsilon_n v_n(r) = -H_e v_n(r) + \Delta^*(x) u_n(r) \quad (57)$$

となるので、この連立方程式を解けばよい。ここまでは一般的である。

まず、 $\Delta(x) = 0$ の場合と考える。このときは

$$u_n(r) = e^{i(k_F + k) \cdot r} \quad (58)$$

$$v_n(r) = e^{i(k_F - k) \cdot r} \quad (59)$$

$$\varepsilon_n = v_F \cdot k \quad (60)$$

が解である。最初に、 $\Delta(x) = \Delta_0$ の場合と考える。このときは

$$u_n(r) = e^{i(k_F + k) \cdot r} \quad (61)$$

$$v_n(r) = e^{i(k_F + k) \cdot r} \quad (62)$$

$$\varepsilon_n = \pm \sqrt{(v_F \cdot k)^2 + \Delta_0^2} \quad (63)$$

が解である。

今度は、 $x < 0$ のノーマル金属が、 $x > 0$ に超伝導体がある場合を考えよう。 $x < 0$ での解は

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(k_F + k_1) \cdot r} + B \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(k_F + k_2) \cdot r} \quad (64)$$

である。ただし、 $\varepsilon = v_F \cdot k_1$ ,  $k_1 = -k_2$ で、 $A, B$ は係数である。

次に  $x > 0$  の場合を考える。 $\varepsilon < \Delta_0$ とすると、

$$\varepsilon \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_F \cdot k_3 & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -v_F \cdot k_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (65)$$

これを満たす $k_3$ は

$$\varepsilon^2 = (v_F \cdot k_3)^2 + \Delta_0^2 \quad (66)$$

である。ここで

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} e^{i(k_F + k_3) \cdot r} \quad (67)$$

である。 $C_1, C_2$ は係数である。 $x \rightarrow \infty$  で波が減衰するためには $k_3$ は正の方向のベクトルで

$$k_3 = i \frac{1}{v_F} \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} \quad (68)$$

でなければならない。 $u$  と  $v$  の関係は

$$v = \frac{1}{\Delta_0} (\varepsilon - i \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}) u \quad (69)$$

である、よって

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} \Delta_0 \\ \varepsilon - i \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} \end{pmatrix} e^{i(k_F + k_3)r} \quad (70)$$

$x < 0$  と  $x > 0$  の波動関数が  $x = 0$  でつながるためには、

$$A = C \Delta_0 \quad (71)$$

$$B = C (\varepsilon - i \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}) \quad (72)$$

でなければならないから

$$\frac{B}{A} = \frac{\varepsilon - i \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}}{\Delta_0} \quad (73)$$

よって、

$$\left| \frac{B}{A} \right|^2 = 1 \quad (74)$$

である。これは、 $k_1$  で入った波が  $k_2$  ホールとして完全に反射されていることを示す。このように電子がホールになる反射を Andreev 反射という。

次に、図4のように、 $\Delta(x)$  が  $x < 0$  では  $-\Delta_0$ 、 $x > 0$  では  $\Delta_0$  である場合を考えてみる。 $|\varepsilon| < \Delta_0$  とする。

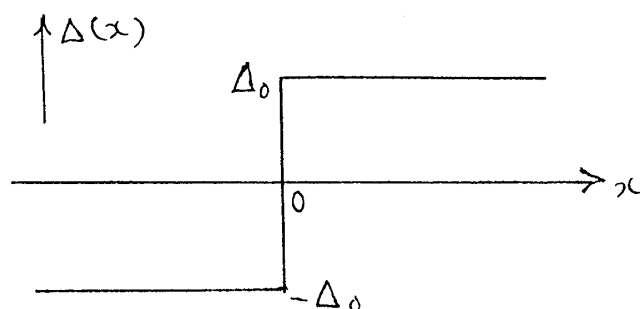


Figure 4:  $x < 0$  で  $\Delta(x) = -\Delta_0$ 、 $x > 0$  で  $\Delta(x) = \Delta_0$  となっている場合には、 $\varepsilon = 0$  に束縛状態 (Andreev 束縛状態) が生ずる。

このときには、 $x > 0$  は前と同じである。 $x < 0$  の波動関数は

$$\varepsilon \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = C' \begin{pmatrix} -\Delta_0 \\ \varepsilon + i \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} \end{pmatrix} e^{i(k_F - k_3)r} \quad (75)$$

と表せる。 $\varepsilon < \Delta_0$ であるので $x \rightarrow -\infty$ で波動関数が減衰することを考慮している。 $x = 0$ で波動関数がつながるためには

$$C\Delta_0 = C'(-\Delta_0) \quad (76)$$

$$C(\varepsilon - i\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}) = C'(\varepsilon + i\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}) \quad (77)$$

でなければならない。(76) と (77) から

$$C' = -C \quad (78)$$

$$\varepsilon = 0 \quad (79)$$

がえられる。すなわち、 $\varepsilon = 0$ に束縛状態が存在する。これを **Andreev bound state** という。

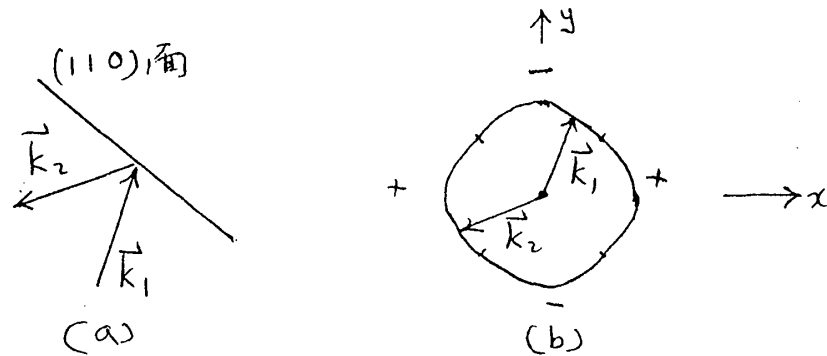


Figure 5: (a)  $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の(110)表面近くでの電子の散乱。(b) 波数空間での散乱の様子。

$x < 0$ で $-\Delta_0$ 、 $x > 0$ で $+\Delta_0$ とするのは通常のs波超伝導体では難しい。しかし、異方的な超伝導体では次のような状況では実現する。例えば、酸化物高温超伝導体のような $d_{x^2-y^2}$ 波の超伝導では、次の図のように(110)表面の近くでは、電子の表面での反射の際、入射波と反射波は符号の異なる $\Delta_k$ に対応するので、実質的に、図4のような状況になる。

次に、二つの超伝導体S, S'があり、図6のように、両者は $x = d$ 面で接しているとする。

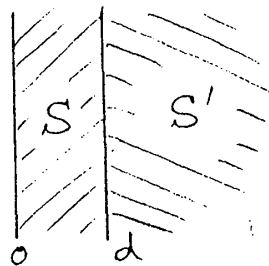


Figure 6:  $d > x > 0$ に超伝導体S、 $x > d$ に超伝導体S'があり、 $x < 0$ は真空である。このとき、超伝導体Sの準粒子は $x = d$ で反射され、干渉が起こる。

Sは薄く、その厚さを $d$ とする。SとS'の境界で‘対ポテンシャル’に違いがあるので、それによって散乱を受ける。Sの対ポテンシャルの大きさを $\Delta_0$ とする。エネルギー $\varepsilon$ の準粒子



の状態は

$$e^{ik_F x + ik_1 x}, \quad e^{ik_F x - ik_1 x} \quad (80)$$

(ただし、 $k_3 \equiv \sqrt{\varepsilon^2 - \Delta_0^2}/\hbar v_F$ である。) であるので、

$$2k_3 d = \frac{2d}{\hbar v_F} \sqrt{\varepsilon^2 - \Delta_0^2} = 2\pi n \quad (n: \text{整数}) \quad (81)$$

を満たすとき波が強めあう。(81) を書き直して

$$\varepsilon = \sqrt{\Delta_0^2 + \left(\frac{\pi n \hbar v_F}{d}\right)^2} \quad (82)$$

が対応するエネルギーである。この干渉現象を **Tomasch 効果** という。

### 3.2 超伝導体への不純物の影響

不純物の超伝導体への影響は、その不純物はスピンを持たない非磁性不純物であるか、それともスピンを持つ磁性不純物であるかに依存する。さらに超伝導体が s 波の等方的な超伝導体か、それとも異方的な超伝導体であるか、にも依存する。

このことは直観的には次のように理解すればよいだろう。スピン 1 重項超伝導体の場合には、クーバー対を構成する  $(k, \uparrow)$  と  $(-k, \downarrow)$  の 2 つの電子は非磁性不純物から一方が  $k \rightarrow k+q$  へ散乱されるとき、他方が  $-k-q$  へ散乱される確率振幅は同じである。等方的超伝導体では  $\Delta_k$  と  $\Delta_{k+q}$  は等しいから、非磁性不純物の影響はないが<sup>17</sup>、異方的超伝導体の場合には、 $(k, -k)$  から  $(k+q, -k-q)$  へ散乱されると、 $\Delta_k$  と  $\Delta_{k+q}$  は異なるので不純物によって  $\Delta_k$  が平均化される。磁性不純物は、クーバー対を構成する  $\uparrow$  電子と  $\downarrow$  電子に対して、一方には斥力、他方には引力として働き、異なる影響を与えるので、超伝導に対して破壊的である。

ここに述べたことを Bogoliubov-de Gennes (BdG) 方程式を用いた具体的な計算で示してみよう。

#### 1. 非磁性不純物の場合

1 個の非磁性不純物が原点にある。スピン 1 重項超伝導体を考える。BdG 方程式は

$$\varepsilon \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_k & \Delta_k \\ \Delta_k & -\xi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} + \frac{1}{L^3} \sum_{k'} \begin{pmatrix} U_0 & 0 \\ 0 & -U_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{k'} \\ v_{k'} \end{pmatrix} \quad (83)$$

(83)、パウリ・スピンを用いると、

$$[\varepsilon - \xi_k \sigma_z - \Delta_k \sigma_x] \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = U_0 \sigma_z \frac{1}{L^3} \sum_{k'} \begin{pmatrix} u_{k'} \\ v_{k'} \end{pmatrix} \quad (84)$$

となる。

左から  $[\varepsilon + \xi_k \sigma_z + \Delta_k \sigma_x]$  を作用して、両辺を  $[\varepsilon^2 - \xi_k^2 - \Delta_k^2]$  で割ると、

$$\begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = \frac{\varepsilon + \xi_k \sigma_z + \Delta_k \sigma_x}{\varepsilon^2 - \xi_k^2 - \Delta_k^2} U_0 \sigma_z \frac{1}{L^3} \sum_{k'} \begin{pmatrix} u_{k'} \\ v_{k'} \end{pmatrix} \quad (85)$$

<sup>17</sup> これを Anderson の定理ということもある。

となるが、

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon + \xi_{\mathbf{k}} \sigma_z + \Delta_{\mathbf{k}} \sigma_x}{\varepsilon^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (86)$$

は、等方的超伝導体 ( $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ ) のときには

$$N(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\varepsilon + \xi \sigma_z + \Delta \sigma_x}{\varepsilon^2 - \xi^2 - \Delta^2} = -\pi N(\varepsilon_F) \frac{\varepsilon + \Delta \sigma_x}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}} \quad (87)$$

となる。

等方的超伝導体のときは (85) より

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = -\pi \tilde{U}_0 \frac{\varepsilon + \Delta \sigma_x}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}} \sigma_z \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}'} \\ v_{\mathbf{k}'} \end{pmatrix} \quad (88)$$

( $\tilde{U}_0 \equiv U_0 N(\varepsilon_F)$ ) であるので、

$$\left[ 1 + \pi \tilde{U}_0 \frac{\varepsilon + \Delta \sigma_x}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}} \sigma_z \right] \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = 0 \quad (89)$$

と書ける。左から

$$1 - \pi \tilde{U}_0 \frac{\varepsilon + \Delta \sigma_x}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}} \sigma_z$$

を掛けると、

$$\left[ 1 + (\pi \tilde{U}_0)^2 \right] \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = 0 \quad (90)$$

がえられ、(85) の右辺はゼロになる。すなわち、非磁性不純物は等方的超伝導体に影響を与えない。

異方的超伝導体の場合には、等方的超伝導体とは異なり、

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon + \xi_{\mathbf{k}} \sigma_z + \Delta_{\mathbf{k}} \sigma_x}{\varepsilon^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^2} = -\pi \int \frac{dS_{\mathbf{k}}}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S_{\mathbf{k}})} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\Delta(\mathbf{k})^2 - \varepsilon^2}} \quad (91)$$

となる。 $dS_{\mathbf{k}}$  はフェルミ面上での積分である。ここで、異方的超伝導の場合には

$$\int \frac{dS_{\mathbf{k}}}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S_{\mathbf{k}})} \Delta_{\mathbf{k}} = 0 \quad (92)$$

であることを用いた。したがって、不純物が影響を与える。

## 2. 磁性不純物の場合

次に、磁性不純物が原点にある場合を考えよう。局在スピン  $S_z$  は  $z$  方向を向き、向きを変えることはない (古典スピン) とする。スピン 1 重項の等方的な超伝導体を考える。BdG 方程式は

$$\varepsilon \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}} & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} + \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} \begin{pmatrix} \pm JS_z & 0 \\ 0 & \pm JS_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}'} \\ v_{\mathbf{k}'} \end{pmatrix} \quad (93)$$

$\pm$ は電子の $\uparrow, \downarrow$ のスピンに対応する。 $J$ は交換相互作用である。パウリ・スピンを用いると(93)は

$$[\varepsilon^2 - \xi_k^2 - \Delta^2] \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = [\varepsilon + \xi_k \sigma_z + \Delta \sigma_x] (\pm J S_z \sigma_z) \frac{1}{L^3} \sum_{k'} \begin{pmatrix} u_{k'} \\ v_{k'} \end{pmatrix} \quad (94)$$

となり、左辺のパウリ演算子は消える。両辺を $[\varepsilon^2 - \xi_k^2 - \Delta^2]$ で割って、(87)を用ると、等方的超伝導体のときは

$$\left[ 1 \pm \tilde{J} S_z \frac{\varepsilon + \Delta \sigma_x}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}} \right] \frac{1}{L^3} \sum_k \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = 0 \quad (95)$$

となる ( $\tilde{J} \equiv JN(\varepsilon_F)$ )。左から

$$1 \pm \pi \tilde{J} S_z \frac{\varepsilon - \Delta \sigma_x}{\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}}$$

を掛けると、

$$\left[ 1 \mp \pi \tilde{J} S_z \sqrt{\frac{\Delta - \varepsilon}{\Delta + \varepsilon}} \right] \left[ 1 \pm \pi \tilde{J} S_z \sqrt{\frac{\Delta + \varepsilon}{\Delta - \varepsilon}} \right] \frac{1}{L^3} \sum_k \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = 0 \quad (96)$$

がえられる。よって、 $\tilde{J} > 0$ であれば、 $\uparrow$ スピンは

$$\varepsilon = -\Delta \frac{1 - (\pi \tilde{J} S_z)^2}{1 + (\pi \tilde{J} S_z)^2} \quad (97)$$

に、 $\downarrow$ スピンは

$$\varepsilon = \Delta \frac{1 - (\pi \tilde{J} S_z)^2}{1 + (\pi \tilde{J} S_z)^2} \quad (98)$$

に束縛状態が生ずる。 $\tilde{J} < 0$ のときは $\uparrow$ と $\downarrow$ を入れ替えればよい<sup>18</sup>。

### 3.3 境界エネルギーとしてのジョセフソン効果

磁化が $M_1, M_2$ である2つの強磁性体があり、両者が孤立しているとき $M_1, M_2$ が向き易い方向はないと仮定しよう<sup>19</sup>。2つを接触させたと、境界を通しての $M_1$ と $M_2$ の間の角度に依存する相互作用によって、 $M_1$ と $M_2$ は互いに平行（あるいは、反平行）になろうとするであろう。

2つの超伝導体を接触したときも同じ現象が起こると期待される。その描像をうるには‘擬スピン表示’がよい。擬スピンの平均値の $xy$ 面内での向きは超伝導の位相に対応している。それぞれの擬スピンの相対的な向き（すなわち、超伝導の位相差）に依存する‘境界エネルギー’が存在し、両者の位相をそろえようとすると思像される。それがジョセフソン効果である。

<sup>18</sup> ここでは磁性不純物のスピンは向きを変えないとした。現実のスピンは向きを変え得るので、 $J$ が反強磁性である場合には、近藤効果によって影響を受ける。しかし、束縛状態の存在する事実は変わらない。詳しくは、固体物理 28, 926 (1993) を見よ。

<sup>19</sup> 現実の磁性体では、双極子相互作用やスピン軌道相互作用に起因する異方性エネルギーによって、スピンには向きやすい方向があるから、これは理想化された場合である。

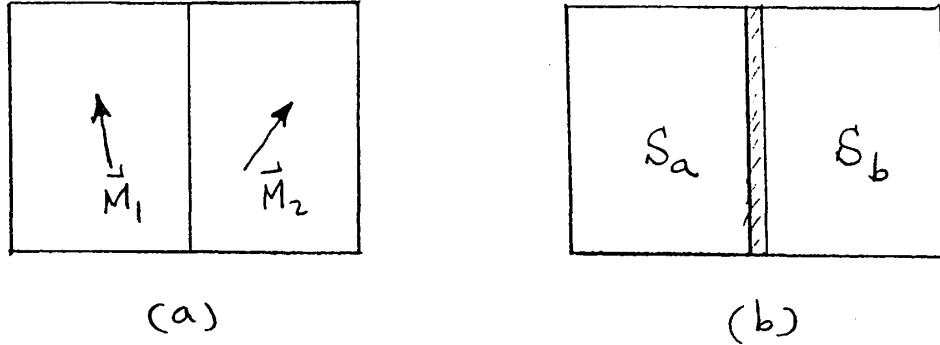


Figure 7: 境界を通じての相互作用：(a) 強磁性体の場合、(b) 超伝導体の場合

図 7(b) のように、2 つの超伝導体を薄い絶縁膜を隔てて接触させる。薄い絶縁膜を通しての電子の波動関数の侵みだしの結果、電子は移動出来るようになる。(あるいは、超伝導体 a の電子の波動関数が超伝導体 b の波動関数と境界を通じて混じっている、といってもよい。) それを次のハミルトニアンによって記述すると、

$$\mathcal{H}_T = \sum_{k\ell\sigma} (T_{k\ell} a_{k\sigma}^\dagger b_{\ell\sigma} + \text{h.c.}) \quad (99)$$

ここで、 $a^\dagger$  は左側の超伝導体の電子の生成演算子、 $b$  は右側の超伝導体の電子の消滅演算子である。

左側、右側の超伝導体が孤立しているときの基底状態の波動関数を  $\Psi_a$ 、 $\Psi_b$  とすると、合成系の波動関数は直積  $\Psi_a \Psi_b$  である。いま、摂動 (99) の効果を取り入れる。この摂動によって 2 つの電子を移した後の状態は基底状態と有限の重なりがある。それによる基底エネルギーのずれは

$$\Delta E = \langle \Psi_a \Psi_b | \mathcal{H}_T \frac{1}{E_0 - H_0} \mathcal{H}_T | \Psi_a \Psi_b \rangle \quad (100)$$

で与えられる。右辺第 1 項からの  $\Delta E$  への寄与は  $\mathcal{H}_T$  の 2 次で、電子が左から右へ行き、また左へ戻るプロセス（とその逆プロセス）による基底状態のエネルギーの低下であって、これはノーマル状態でも存在する寄与であるので今後無視する。右辺第 2 項からの寄与は、 $\mathcal{H}_T$  の 2 次で、左から右（あるいはその逆）へ電子を二度移すプロセスから生ずるもので、超伝導状態でのみ存在する。後者のみを取り出して

$$\Delta E = -J_0 \cos(\phi_a - \phi_b) \quad (101)$$

ここで、

$$J_0 = 2 \sum_{k\ell} \frac{|T_{k\ell}|^2}{E_k + E_\ell} \frac{\tilde{\Delta}_k \tilde{\Delta}_\ell}{E_k E_\ell} \quad (102)$$

である。 $\phi_a$ 、 $\phi_b$  は複素数  $\Delta_k \equiv \tilde{\Delta}_k e^{i\phi_a}$ 、 $\Delta_\ell \equiv \tilde{\Delta}_\ell e^{i\phi_b}$  の  $k$  に依らない位相を表し、 $\tilde{\Delta}_k$ 、 $\tilde{\Delta}_\ell$  は実数で、一般には  $k$  の方向によって附号をかえる。(101) より、2 つの超伝導体の相互作用

用エネルギーは位相差  $\phi_a - \phi_b$  によることが分かる。(101) の物理的意味は、 $\mathcal{H}_T$  の 2 次で左側のクーバー対を右側へ移動したとき、それが右側のクーバー対になるような波動関数の重なりがあって、それ（および、その逆プロセスの寄与）が  $\Delta_k, \Delta_\ell$  の位相差に依存することである。

電流も同様に摂動論で計算できて

$$I = 2(-e)(-J_0) \sin(\phi_a - \phi_b) = 2e \frac{\partial \Delta E}{\partial (\phi_a - \phi_b)} \quad (103)$$

である。

$J_0$  が正のときには、(101) から、 $\Delta E$  は 2 つの超伝導体の位相差が 0 のとき最小になる。しかし、 $J_0 < 0$  の場合も可能である。5.6 節で述べた異方的超伝導の場合には、 $\Delta_k, \Delta_\ell$  は  $k, \ell$  の方向に依存して、附号を変えるから、2 つの超伝導体の接合面の方向によっては  $J_0 < 0$  になりうる。そのときには、(101) より、位相差  $\phi_a - \phi_b$  が  $\pm\pi$  の場合が境界エネルギーが最小である。

### 3.4 超伝導量子干渉計

図 8(a) のような、2 つの超伝導体 a, b がジョセフソン接合 1, 2 でつながれたリングを考える。電流はリング（幅は磁場侵入の長さ  $\lambda$  より広いとする）の上、下 2 つの経路を流れるようになっている。(103) より、電流は

$$I = I_1 \sin(\phi_{a1} - \phi_{b1}) + I_2 \sin(\phi_{a2} - \phi_{b2}) \quad (104)$$

である。超伝導電流  $j_s$  は  $\nabla(\phi) + \frac{2e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r})$  に比例し、超伝導電流は超伝導体内部でゼロであることを使うと、次の関係がえられる。

$$\begin{aligned} \phi_{a2} - \phi_{a1} &= -\frac{2e}{\hbar c} \int_{a(1 \rightarrow 2)} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}, \\ \phi_{b1} - \phi_{b2} &= -\frac{2e}{\hbar c} \int_{b(2 \rightarrow 1)} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}, \end{aligned} \quad (105)$$

両辺を加えると、右辺の積分はリングの一周積分になるので、

$$\phi_{a2} - \phi_{b2} = \phi_{a1} - \phi_{b1} - 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (106)$$

がえられる。これを (104) に代入すると、電流は

$$I = I_{\max} \sin \phi \quad (107)$$

$$I_{\max} = \sqrt{I_1^2 + I_2^2 + 2I_1 I_2 \cos \left( 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)} \quad (108)$$

$$\phi = \phi_{a1} - \phi_{b1} - \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + \arctan \left[ \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \tan \left( \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right] \quad (109)$$

となる。

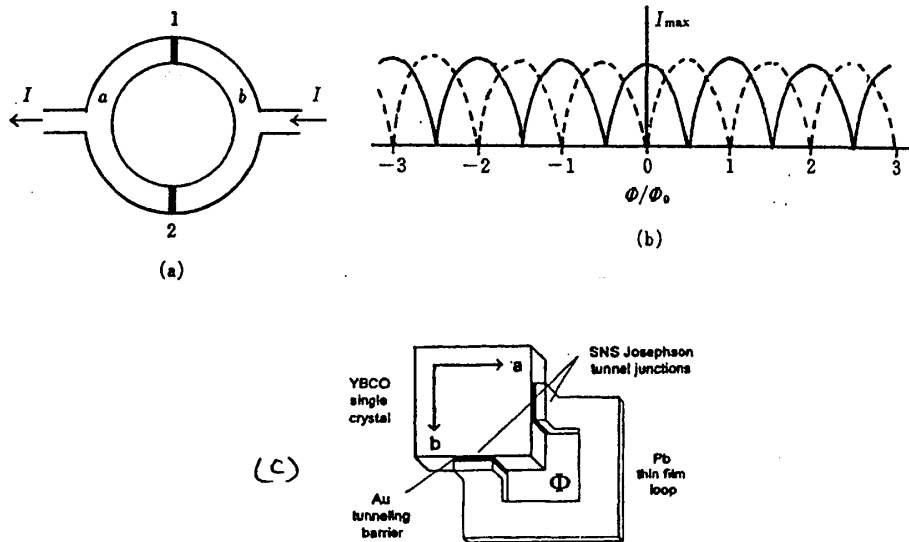


Figure 8: (a) 超伝導量子干渉計の概念図。1, 2 は超伝導体 a, b のジョセフソン接合である。(b) 最大電流の磁束依存性。実線は  $I_1 I_2 > 0$  のとき、破線は  $I_1 I_2 < 0$  の場合である。(c) Pb と層状酸化物高温超伝導体 YBCO との量子干渉実験装置。ジョセフソン接合は YBCO の a 軸、b 軸に垂直になっている。

最大電流  $I_{\max}$  は  $\Phi$  の関数として振動する。これは 2 つの経路を通る光の干渉と同じ現象である。 $I_{\max}$  は、 $I_1 I_2 > 0$  のときには  $\Phi_0$  の整数倍の値で最大値をとり、 $I_1 I_2 < 0$  のときには  $\Phi_0$  の整数倍の値で最小となる (図 8(b))。通常の超伝導体ではジョセフソン接合で  $J_0 > 0$  であるので  $I_1 I_2 > 0$  である。図 8(a) の装置は「超伝導量子干渉計」(superconducting quantum interference device 略称 SQUID) として磁束の高精度の測定法として広く利用されている。

図 8(a) のタイプの超伝導量子干渉法は応用ばかりでなく、超伝導自体の基礎的研究法としてもジョセフソン効果に基礎を置くので重要である。層状構造をなす酸化物高温超伝導体ではギャップ関数  $\Delta_{\mathbf{k}}$  が  $xy$  面内で  $k_x^2 - k_y^2$  に従って附号を変える d 波超伝導になっていると推論がされ、その実験的検証に用いられている。1 つの実験装置の概念図が図 8(c) に示してある。2 つあるジョセフソン接合の向きが  $x$  方向と  $y$  方向になっているので、 $k_x^2 - k_y^2$  のような d 波の超伝導が実現していれば  $I_1 I_2 < 0$  で図 8(b) の破線の結果が期待される。実験は d 波超伝導という予想を支持している<sup>20</sup>。

<sup>20</sup>D. A. Wollman et al.: Phys. Rev. Lett. **71**, 2134 (1993); C. C. Tsuei et al.: Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994); D. J. Van Harlingen: Rev. Mod. Phys. **67**, 515 (1995); C. C. Tsuei and J. R. Kirtley: Rev. Mod. Phys. **72**, 969 (2000)

## 4 超伝導を引き起こす機構

超伝導を引き起こす機構としては、電子と格子振動との相互作用がその1つであることは確立している。しかし、それがすべてではないらしい。超伝導が普遍的に起こることから、電子間のクーロン相互作用の可能性を考えるのは自然である。

### 4.1 格子振動を媒介とする電子間相互作用

電子が格子振動を励起し、その励起を別の電子が受け取る2次のプロセスから電子間の相互作用が生ずる。これを具体的に式として書くと、

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \times \left( \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right) \quad (110)$$

となる。 $\omega_{\mathbf{q}}$ は波数 $\mathbf{q}$ の格子振動の振動数、 $\alpha_{\mathbf{q}}$ はその格子振動と電子との相互作用定数である。 $\mathbf{q}$ がフェルミ波数程度のとき、 $\omega_{\mathbf{q}}$ はデバイ振動数程度である。よって、フェルミ面近傍の散乱のプロセス ( $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \sim 0, \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \sim 0$ ) では引力になっていることが分かる。その部分だけを取り出すと、

$$\mathcal{H}' = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (111)$$

$\mathbf{q}$ の小さいところでは $\alpha_{\mathbf{q}}^2$ と $\omega_{\mathbf{q}}$ は共に $q$ に比例するから、 $\alpha_{\mathbf{q}}^2/\omega_{\mathbf{q}}$ は $q$ に殆ど依らないと考えてよい。よって、この有効相互作用は到達距離が短距離の、方向に依らない引力を表している。(111)において $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ の項を残すと

$$\mathcal{H}' = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},-\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k},-\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (112)$$

となる。ここで $\alpha_{\mathbf{q}}^2/\omega_{\mathbf{q}}$ が $q$ に依らないとしたので、 $\sigma' = -\sigma$ (スピン1重項)だけ残った。すなわち、ここで実現する超伝導はs波の超伝導である。正確に言えば、 $\alpha_{\mathbf{q}}^2/\omega_{\mathbf{q}}$ は $q$ に依存するので、異方的な超伝導の可能性が完全に排除されているわけではないが、それは余程特別な場合であろう。

### 4.2 クーロン相互作用による超伝導の可能性

現在までに完全に決着したわけではないが、斥力であるクーロン相互作用からも超伝導が起こり得ると考える研究者が増えている。特に、クーロン相互作用によって‘スピンの揺らぎ’が重要になる場合には、スピンの揺らぎの性格に依って、スピン3重項超伝導あるいはスピン1重項の異方的超伝導の可能性があると思われる。これに対する側面からのサポートとして、液体 $^3\text{He}$ のp波超流動とスピンの揺らぎと関連していることを示す実験事実がある。(もちろん、この場合はクーロン相互作用でなく、レナード・ジョーンズ・ポテンシャル

ルである。)。また、重い電子系、銅酸化物超伝導体でもスピンの揺らぎの機構は有力視されている。

斥力であるクーロン相互作用から超伝導が可能な機構は、前に話した Cooper 対を見直してみるとよいであろう。電子対  $(k, -k)$  をフェルミ面の別の場所  $(k', -k')$  へ移す相互作用が斥力で、 $k$  と  $k'$  の位置に依らないとすると超伝導には不利である。しかし、斥力がフェルミ面上の場所によって大きく違うときには、電子対の波動関数の符号を変えて、引力に出来ることを示している。

#### 4.2.1 摂動論による考察

ここでは電子間の相互作用は短距離の斥力であるとし、相互作用は弱い場合を摂動論によって考えよう<sup>21</sup>。そのような相互作用を持つ最も簡単なモデルはハバード・モデル

$$\mathcal{H} = - \sum_{(i,j)\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (113)$$

である。第2項は、波数表示を用いると

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} U c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (114)$$

と表せる。

##### 摂動の1次

(114) より、 $U$  の1次では、電子対  $(k, -k)$  を  $(k', -k')$  へ移す行列要素は  $U$  で、波数に依らず、しかも斥力であるから、 $U$  の1次ではどのようなタイプであれ、超伝導を実現出来ない。

##### 摂動の2次

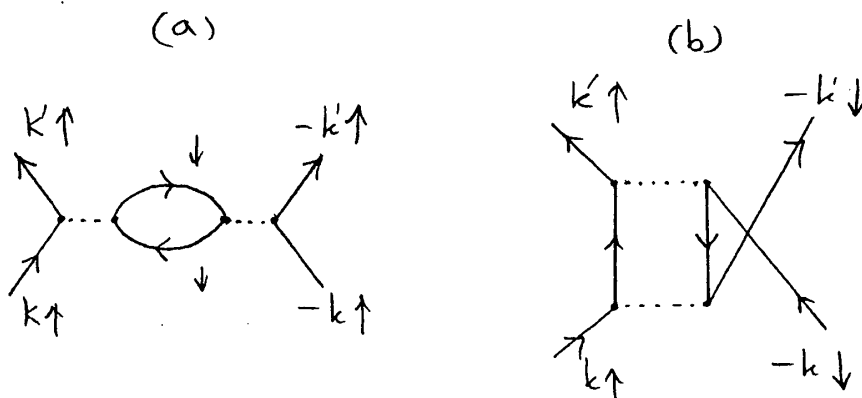


Figure 9: 摂動の2次の寄与

$U$  の2次の寄与は図9のように2つある。(a) はスピンの平行な電子間にだけ働き、

$$V(k', k) = -U^2 \chi_0(k' - k) \quad (115)$$

<sup>21</sup> 解説として、近藤淳：日本物理学会誌 56, 514 (2001) がある。



$$\chi_0(q) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{f_{k+q} - f_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \quad (116)$$

で与えられる。ここで、相互作用  $V(k' - k)$  においてはフェルミ・エネルギー近傍でのエネルギーゼロの相互作用を考えている。これは相互作用が弱いときには許される近似であろう。

同様に、(b) はスピンが反平行の電子間に働く相互作用で

$$V(k', k) = U^2 \chi_0(k' + k) \quad (117)$$

で与えられる。前に述べたように、スピン3重項電子対の場合には、相互作用  $V(k', k)$  は  $k'$  と  $k$  について奇関数であるので、(117) より

$$V(k', k) = -U^2 \chi_0(k' - k) \quad (118)$$

となって、(115) と同じになる。これはハバード・モデルがスピンについての回転対称性を持つことから当然である。一方、スピン1重項電子対の場合には、相互作用  $V(k', k)$  は  $k'$  と  $k$  について偶関数であるので、(117) より

$$V(k', k) = U^2 \chi_0(k' - k) \quad (119)$$

となる。

相互作用にこのように  $U$  の効果を摂動として取り入れるときには自己エネルギーにも対応する次数の寄与を取り入れねばならない。1 次の寄与は化学ポテンシャルに含めることができる。2 次の寄与は定量的に結果に影響を及ぼす<sup>22</sup>。しかし、本質的な変更をもたらさないので、以下では無視する。そのとき、(5.17) より、 $T_c$  を決める式は

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V(k', k) \frac{\Delta_{k'}}{2\xi_{k'}} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\xi_{k'}\right) \quad (120)$$

となる。この方程式が  $\Delta_k \neq 0$  という解を持つとき超伝導の可能性がある。

(120) において、 $V(k', k)$  はフェルミ・エネルギーの近傍のみで値を持つとしよう。このとき  $\Delta_k$  は  $k$  のフェルミ面上の位置だけに依存するはずである。そこで、Cooper 対の話の所のように、右辺の  $k$  についての和を積分で置き換えて、

$$\Delta_k = - \int_0^{\hbar\omega_c} d\xi \frac{\tanh(\beta\xi/2)}{\xi} \int \frac{dS'}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S')} V(k', k) \Delta_{k'} \quad (121)$$

$$= - \log\left(\frac{1.13\hbar\omega_c}{k_B T_c}\right) \int \frac{dS'}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S')} V(k', k) \Delta_{k'} \quad (122)$$

となる。 $x \equiv 1/\log(1.13\hbar\omega_c/k_B T_c)$  とおくと、(122) より

$$- \int \frac{dS'}{(2\pi)^3 \hbar v_F(S')} V(k', k) \Delta_{k'} = x \Delta_k \quad (123)$$

という固有値方程式の解を求める問題に帰着する。

<sup>22</sup>  $U^2$  の項はフェルミ面の形を変更する。また、電子の有効質量を増加させる。

(123) は 3 次元の場合であるが、2 次元の場合は

$$-\int d\theta' \rho_F(\theta') V(\theta', \theta) \Delta_{\theta'} = x \Delta_{\theta} \quad (124)$$

となる。ここで  $\theta$  は  $k$  空間の原点からの角度を示し、 $\rho_F(\theta)$  は  $\theta$  方向の状態密度

$$\rho_F(\theta) = \frac{k_F(\theta)}{(2\pi)^2 \hbar v_F(\theta)} \quad (125)$$

である。 $k_F(\theta)$  はフェルミ波数、 $v_F(\theta)$  はフェルミ速度である。

このような定式化によって、2 次元ハバード・モデルについてスピン 1 重項超伝導の可能性を詳しく調べた近藤淳の結果を図 10 に示す。超伝導のタイプは正方格子の対称性を利用した既約表現によって分類出来る。結果は、電子密度  $n$  が 1 の近くでは  $d_{x^2-y^2}$  型の超伝導が、 $n$  が減少すると  $d_{xy}$  型超伝導が起こり得ることを示している。この理論は斥力から超伝導が可能であることを示している。

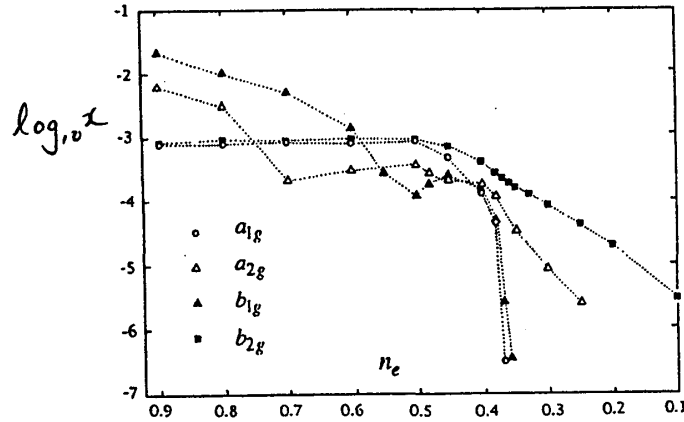


Figure 10:  $\log_{10} x$  の電子密度  $n$  への依存性。  $b_{1g}$  は  $d_{x^2-ty^2}$  に対応し、  $b_{2g}$  は  $d_{xy}$  に対応する。

#### 4.2.2 スピン揺らぎによる超伝導

前節では摂動の 2 次までを考えた。これによって斥力でも超伝導が可能であることの心証がえられたが、現実には  $U$  の値は決して小さくない。また、斥力の場合には超伝導の他に反強磁性などの可能性があり、超伝導はそのような競争相手に勝って初めて実現する。このような問題を検討するには何らかの意味で摂動の高次を考える必要がある。これはなかなか難しい問題になる。ここでは最も簡単な近似である「乱雑位相近似」 random phase approximation による扱いについて述べる。

まず、 $\chi_0(q)$  が最大となるのは  $\mu = 0$  (ハーフ・フィリング)、 $q = Q \equiv (\pi/a, \pi/a)$  のときである。 $\varepsilon_{k+Q} = -\varepsilon_k$  が成り立つので、

$$\chi_0(Q) \simeq \frac{1}{4\pi^2 t} \log^2 \left( \frac{\pi^2 t}{k_B T} \right) \quad (126)$$

となり、 $T \rightarrow 0$  で  $\log^2$  の発散を与える。ハーフ・フィリングからずれて  $\mu \neq 0$  となると、(126) の分母の  $k_B T$  は  $k_B T/|\mu| \ll 1$  において  $|\mu|$  で置き換えられ、有限の値

$$\chi_0(Q) \simeq \frac{1}{4\pi^2 t} \log^2 \left( \frac{\pi^2 t}{|\mu|} \right) \quad (127)$$

になる。このようにハーフ・フィリング近くでは波数  $Q$  に対応する  $\chi_0(q)$  が大きくなる。

乱雑位相近似はスピン、電荷の揺らぎを全く独立に考える近似で、図 11 に示すようなものである。式に表すと、スピンの  $z$  成分の帯磁率  $\chi^{zz}(q)$ 、電荷感受率  $\chi^c(q)$  は

$$\chi^{zz}(q) = \frac{1}{2} \frac{\chi_0(q)}{1 - U\chi_0(q)}, \quad \chi^c(q) = \frac{1}{2} \frac{\chi_0(q)}{1 + U\chi_0(q)} \quad (128)$$

がえられる。1/2 は定義から来る因子で気にする必要はない。

低温では  $\chi_0(Q)$  が大きくなり、(128) が示すように、 $U > 0$  のときには  $\chi^{zz}(Q, 0)$  のみが  $U$  によって増幅されて、

$$U\chi_0(Q) = 1 \quad (129)$$

が満たされるとき、波数  $Q$  に対応する反強磁性が起こると期待される。

一般に、短距離の斥力が働く系ではスピン帯磁率  $\chi^{zz}(q)$  が電荷感受率より大きく、したがって、スピンの揺らぎが重要であり、電荷の揺らぎは抑えられる。

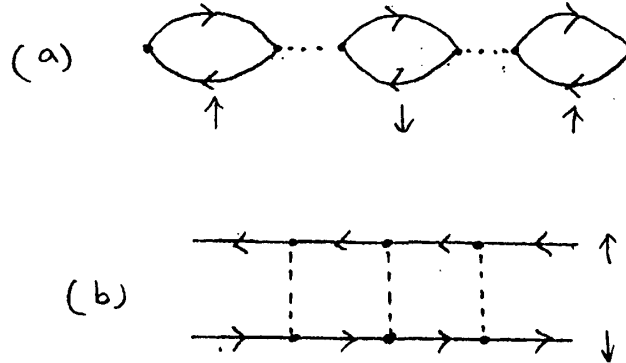


Figure 11: RPA でのスピン、電荷の揺らぎ

このようにスピンの揺らぎが大きくなりうるということが分かったので、次に、電子対の相互作用へのスピンの揺らぎの効果を考慮する。この効果を最初に議論したのは Berk と Schrieffer である<sup>23</sup>。彼らは Pd を念頭において、強磁性的スピンの揺らぎが大きいときは  $s$  波の超伝導はスピンの揺らぎによって抑制されるを示した。同時に、この理論から、強磁性的スピンの揺らぎが  $p$  波の超伝導を助けることも示された<sup>24</sup>。このパラマグノン機構は液体<sup>3</sup>He の超流動の  $p$  波超流動に適用出来ると考えられている。この Berk-Schrieffer の考えを一般化して、反強磁性的スピンの揺らぎが支配的な場合に应用することができる<sup>25</sup>。

<sup>23</sup>N. F. Berk and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. Lett. 17, 433 (1966)

<sup>24</sup>S. Nakajima: Prog. Theor. Phys. 50, 1101 (1973)

<sup>25</sup>先駆的論文は K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma: Phys. Rev. B34, 6554 (1986); D. J. Scalapino, E. Loh and J. E. Hirsch: Phys. Rev. B34, 8190 (1986); T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2905 (1990); P. Monthoux, A. V. Balatsky and D. Pines: Phys. Rev. Lett. 67, 3448 (1991) である。

Berk-Schrieffer の考え方は、スピンの揺らぎを乱雑位相近似で求め、そのスピンの揺らぎを交換することによる電子間の相互作用を考慮するものである。図 12 に示すのは RPA での揺らぎを媒介とする  $\uparrow, \downarrow$  の電子対の有効相互作用である。これを式で書くと、

$$V_{\text{eff}}^{(-)}(q, i\omega_m) = U + \frac{U^2 \chi_0}{1 - U \chi_0} + \frac{U^3 \chi_0^2}{1 - (U \chi_0)^2} \quad (130)$$

である。ここで  $\chi_0$  はエネルギー依存性 ( $i\omega_m$  は Matsubara 振動数である) をも考慮した  $\chi_0(q, i\omega_m)$  を意味している。第 1, 2, 3 項は図 12 の (a), (b), (c) に対応する寄与である。 $U$  の低次の寄与で重複して数えないように注意している。第 3 項で分母に  $(U \chi_0)^2$  という偶数倍が現れるのは、相互作用が働くのがスピン  $\uparrow$  と  $\downarrow$  の間であるためである。(130) は次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}^{(-)}(q, i\omega_m) = & U + U^2 \chi_0 + \frac{3}{2} U^2 \chi_0 \left( \frac{1}{1 - U \chi_0} - 1 \right) \\ & - \frac{1}{2} U^2 \chi_0 \left( \frac{1}{1 + U \chi_0} - 1 \right) \end{aligned} \quad (131)$$

第 3 項はスピンの揺らぎの寄与で  $3/2$  が掛かっているのは  $1/2$  が縦の揺らぎ  $\chi^{zz}$  の寄与、残りの  $1$  が横の揺らぎ  $\chi^{+-}$  の寄与である。第 4 項は電荷の揺らぎを媒介にする相互作用で、スピン揺らぎの寄与と符号が逆になっていることに注意してほしい。第 2 項は  $U$  の 2 次の寄与がスピンの揺らぎと電荷の揺らぎ両方に入っているための補正である。図 12 に示すように同種の寄与が電子の自己エネルギー部分  $\Sigma(k, i\varepsilon_n)$  にある。それは

$$\Sigma(k, i\varepsilon_n) = \frac{1}{\beta} \sum_m \sum_q V_{\text{eff}}^{(+)}(q, i\omega_m) G_0(k+q, i\varepsilon + i\omega_m) \quad (132)$$

$$V_{\text{eff}}^{(+)}(q, i\omega_m) = U + \frac{U^3 \chi_0^2}{1 - U \chi_0} + \frac{U^2 \chi_0}{1 - (U \chi_0)^2} \quad (133)$$

である。(133) の第 1, 2, 3 項は図 12 の (d), (e), (f) に対応している。 $V_{\text{eff}}^{(-)}$  と同様に、 $V_{\text{eff}}^{(+)}$  は

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}^{(+)}(q, i\omega_m) = & U + U^2 \chi_0 + \frac{3}{2} U^2 \chi_0 \left( \frac{1}{1 - U \chi_0} - 1 \right) \\ & + \frac{1}{2} U^2 \chi_0 \left( \frac{1}{1 + U \chi_0} - 1 \right) \end{aligned} \quad (134)$$

と書き直せる。 $V_{\text{eff}}^{(-)}$  との違いは電荷揺らぎの寄与を表す第 4 項の符号だけである。自己エネルギー  $\Sigma(k, i\varepsilon)$  をふくめた 1 電子 Green 関数は

$$G(k, i\varepsilon_n) = \frac{1}{i\varepsilon_n - \xi_k - \Sigma(k, i\varepsilon)} \quad (135)$$

である。

電子対の有効相互作用  $V_{\text{eff}}^{(-)}$ 、電子対の Green 関数  $G(k, i\varepsilon_n)G(-k, -i\varepsilon_n)$  を用いると、超伝導感受率の発散点を決める式は

$$\begin{aligned} \phi(k, i\varepsilon_n) = & -\frac{1}{\beta} \sum_{n'} \sum_{k'} V_{\text{eff}}^{(-)}(k-k', i\varepsilon_n - i\varepsilon_{n'}) \\ & \times G(k', i\varepsilon_{n'}) G(-k', -i\varepsilon_{n'}) \phi(k', i\varepsilon_{n'}) \end{aligned} \quad (136)$$

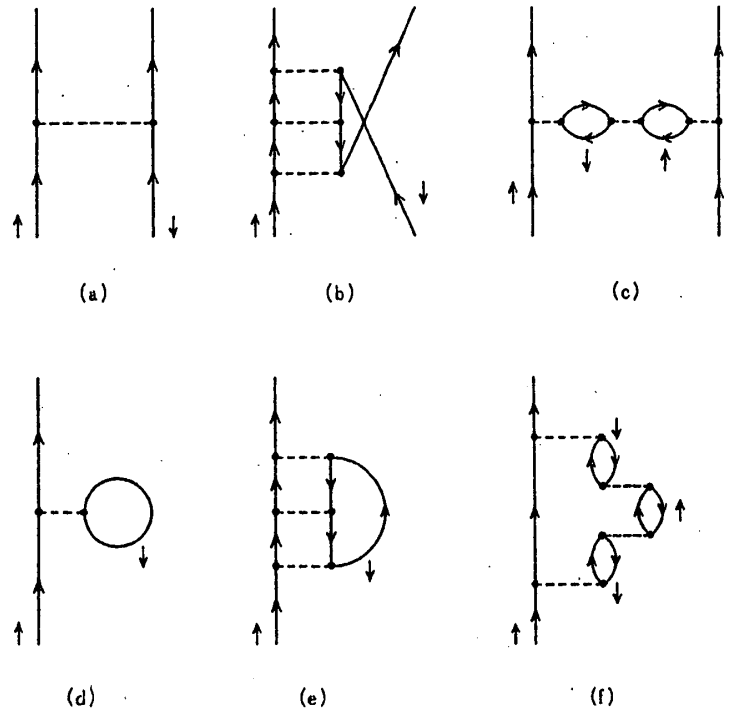


Figure 12: 揺らぎを媒介とする電子対の有効相互作用の Feynman 図形 (a)~(c) と対応する一電子の自己エネルギー部分への寄与 (d)~(f)。(b), (c), (e), (f) では重複しない範囲で無限次まで和を取る。

で与えられる。

積分方程式 (136) の解を正確に求めるには数値的解法しかないが、(136) を次のように簡単化すれば解の様子が分かる。超伝導転移温度が低いとして、(136) で

$$\phi(k, i\varepsilon_n) \sim \phi(k, 0) \quad (137)$$

$$V_{\text{eff}}^{(-)}(q, i\omega_m) \sim V_{\text{eff}}^{(-)}(q, 0) \quad (138)$$

$$G(k, i\varepsilon_n) \sim G_0(k, i\varepsilon_n) \quad (139)$$

と近似しよう。 $G_0(k, i\varepsilon_n)$  は自己エネルギーの寄与を無視した一電子 Green 関数である。この近似は揺らぎとの結合が弱い場合に適用出来る。この近似式を代入すると

$$\begin{aligned} \phi(k, 0) &= - \sum_{k'} V_{\text{eff}}^{(-)}(k - k', 0) \phi(k', 0) \\ &\quad \times \frac{1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{(i\varepsilon_{n'} - \xi_{k'})(-i\varepsilon_{n'} - \xi_{-k'})} \\ &= - \sum_{k'} V_{\text{eff}}^{(-)}(k - k', 0) \frac{\tanh(\beta\xi_{k'}/2)}{2\xi_{k'}} \phi(k', 0) \end{aligned} \quad (140)$$

がえられる。この式は (120) と本質的に同じで、 $V(k, k')$  の代わりに  $V_{\text{eff}}^{(-)}(k - k', 0)$  が登場している。 $V_{\text{eff}}^{(-)}(q, 0)$  はクーロン相互作用が強いときには、基本的に、正の量である。した

がって、 $\phi(k, 0)$  が定符号の関数であれば、左辺と右辺は互いに異符号になるから解にはならない。 $\phi(k, 0)$  は超伝導のギャップ関数に対応する量であるから、 $\phi(k, 0)$  が符号をかえないケースというのは本質的に s 波超伝導を意味している。よって、s 波超伝導の可能性はない。これはもちろん当然の結果である。こうして、(140) が解を持つためには  $\phi(k, 0)$  が Fermi 面上で符号を変える関数でなければならないことが分かる。(131) の表式から、 $q \sim (\pi/a, \pi/a)$  あるいは  $(-\pi/a, \pi/a)$  のとき  $V_{\text{eff}}^{(-)}(q, 0)$  は正で大きい値を取る。図 13 に示す Fermi 面の形を考慮すると、図の A 点と A' 点近くでの  $\phi(k, 0)$  と B 点と B' 点近くでの  $\phi(k, 0)$  とが異符号であるような関数が解である。なぜなら、B 点と A 点を結ぶベクトルはちょうど  $(-\pi/a, \pi/a)$  に等しく、A 点と B' 点を結ぶベクトルは  $(\pi/a, -\pi/a)$  に等しいからである。こうして  $\phi(k, 0)$  は c 軸回りの  $90^\circ$  回転で符号を変える d 波超伝導が最も有利であることが分かる。 $\phi(k, 0)$  は x 軸から  $\pm 45^\circ$  の方向で符号を変えるから、正確に言えば d 波超伝導の内でも  $d_{x^2-y^2}$  対称性の超伝導である。

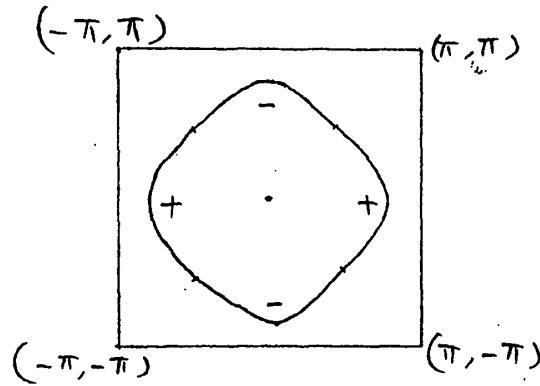


Figure 13:  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導の場合の Fermi 面上での  $\phi(k, 0)$  の符号

以上は (136) を単純化した (140) の解であった。(136) の方程式の場合には数値的に解かねばならない。そのような計算からも  $d_{x^2-y^2}$  対称性の超伝導が実現するという結論はえられている<sup>26</sup>。

ここでは乱雑位相近似とその結果について述べた。乱雑位相近似の重要な結論は  $V_{\text{eff}}^{(-)}$  はスピン帯磁率の大きくなるところで引力が大きくなることを示唆していることである。

乱雑位相近似の他に、揺らぎ交換近似<sup>27</sup>や繰り込み群理論<sup>28</sup>など乱雑位相近似より改良された理論的取扱いが提出されている。細部を別にして、大筋は乱雑位相近似と類似の結果が得られている。

## 参考書

- [1] P. G. de Gennes: Superconductivity of Metals and Alloys (Benjamin, 1966)
- [2] 中嶋貞雄：超伝導入門 (培風館)

<sup>26</sup> 最近のレビューとして T. Moriya and K. Ueda: Adv. Phys. 49, 555 (2000) がある。

<sup>27</sup> 例えば、N. E. Bickers, D. J. Scalapino and S. R. White: Phys. Rev. Lett. 62, 961 (1989)

<sup>28</sup> 例えば、C. J. Halboth and W. Metzner: Phys. Rev. B61, 7364 (2000)

- [3] J. R. Schrieffer: Theory of Superconductivity, Revised printing  
(Addison-Wesley, 1994)
- [4] M. Tinkham: Introduction to Superconductivity, 2nd Edition  
(McGraw-Hill, 1996)
- [5] R. Parks (ed.): Superconductivity I, II (Marcel Dekker, 1969)  
1960 年代末までの超伝導研究の総合報告。記述は丁寧である。
- [6] 恒藤敏彦: 超伝導・超流動 (岩波書店)  
レベルがかなり高く、研究者向きの本である。
- [7] 固体物理 特集号「高温超伝導」(アグネ、1990 年)
- [8] D. Ginsberg (ed.): Physical Properties of High Temperature  
Superconductors I~IV (World Scientific, 1989~1994)  
酸化物高温超伝導についての総合報告としては上の [7] と [8] を勧める。

お断り: 準備時間の関係で、この講義ノートの中には下記の本の原稿を用いた部分がある。

- (1) 岩波講座「物理の世界」の中の一冊「相互作用する電子」(出版予定)の超伝導の部分、
- (2) 「固体の電子論」(丸善、1996 年)の超伝導の部分、(3) 「電子相関の物理」(岩波書店、2001 年)の超伝導の部分。